



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes  
zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11) 0152 776

Int.Cl.<sup>3</sup>

3(51) C 04 B 7/00

C 04 B 7/35

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 04 B/ 223 576  
(31) KO-3014

(22) 28.08.80  
(32) 29.08.79

(44) 09.12.81  
(33) HU

(71) MAGYAR SZÉNHYDROGÉNIPARI KUTATÓ-FEJLESZTŐ INTÉZET, SZÁZHALOMBATTA; HU;  
(72) TASNÁDI, ELEONÓR, DR.; SIPOETZ, EVA; HU;  
(73) MAGYAR SZÉNHYDROGÉNIPARI KUTATÓ-FEJLESZTŐ INTÉZET, SZÁZHALOMBATTA; HU;  
(74) PATENTANWALTSBUERO BERLIN, 1130 BERLIN, FRANKFURTER ALLEE 286

(54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINES HYDRAULISCHEN ZEMENTIERMITTELS MIT HOHEM  
ALUMINIUMGEHALT

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines hydraulischen Zementiermittels mit hohem Aluminiumgehalt, das sich insbesondere zum Auszementieren von Erdgas- bzw. Erdöl-Bohrlochern eignet, vor allem auch dann, wenn das Bohrloch dem sonst korrodierenden Einfluss von Kohlendioxid ausgesetzt ist. Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass man a) 60 bis 80 % Aluminatzement mit mindestens 50 % Aluminiumoxidgehalt und 20 bis 40 % Quarzmehl vermischt, im trockenen Zustand homogenisiert, diesem Gemisch 45 bis 55 % Mischwasser - bezogen auf das Trockengewicht - in welchem 1,00 % Weinsäure gelöst wurde, zugibt, oder b) 100 % Aluminatzement mit mindestens 50 % Aluminiumoxidgehalt oder 60 % Aluminatzement mit mindestens 50 % Aluminiumoxidgehalt, vermischt mit 40 % Portlandzement, im trockenen Zustand homogenisiert, dieser Masse 45 bis 55 % Mischwasser - bezogen auf das Trockengewicht - in welchem 25 % NaCl, 1 bis 2 % Adipinsäure oder Sebacinsäure und 0,05 bis 1,00 % Kalziumglukonat oder Glukonsäure gelöst wurde, zugibt.

-1- 223576

Verfahren zur Herstellung eines hydraulischen Zementiermittels mit hohem Aluminiumgehalt

Anwendungsgebiet der Erfindung:

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines hydraulischen Zementiermittels mit hohem Aluminiumgehalt, das wegen seiner guten Widerstandsfähigkeit gegen  $\text{CO}_2$ -Korrosion, sowie seiner guten Quellfähigkeit zum Auszementieren von Erdöl- bzw. Erdgas-Bohrlöchern geeignet ist.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen:

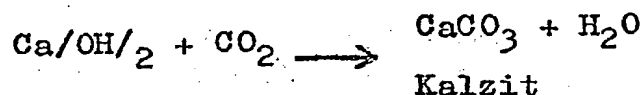
Die in den auch Kohlendioxyd enthaltenden Erdöl- und Erdgasbohrlöchern zur Zeit verwendeten Zementiermittel auf der Basis von Portlandzement und Hüttenschlacke werden bei hohen Temperaturen durch Korrosion zerstört.

Die Verhinderung der  $\text{CO}_2$ -Korrosion ist auch bei der Säurebehandlung, sowie bei der Deformationsbehandlung wichtig,

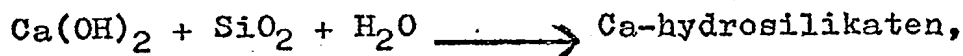
da sich das während der Korrosion entstandene Kalziumkarbonat löst und der Zementmantel so zur Erfüllung seiner ursprünglichen Funktion nicht mehr geeignet ist. Die Aktualität dieses Problems ergibt sich durch mehrere CO<sub>2</sub>-haltige Erdgasvorkommen, sowie den Bedarf an CO<sub>2</sub>-Förderungen.

Bei der Förderung wird der Zementmantel stark beansprucht, und die mechanischen Eigenschaften sind bezüglich der nachträglichen Operation (hydraulisches Aufbrechen nachfolgende Produktionsverfahren) auch von grosser Bedeutung.

Während der Reaktion des Portlandzementes und des Wassers entsteht Portlandit, Ca(OH)<sub>2</sub>, das sich mit weiteren Mengen von Wasser und mit SiO<sub>2</sub> zu Kalziumhydrosilikaten umsetzt. Unter der Einwirkung von CO<sub>2</sub> entsteht aus dem Portlandit CaCO<sub>3</sub> nach folgendem Schema:



Dagegen kann Portlandzement im CO<sub>2</sub>-Medium nicht nicht gemäß dem folgenden Reaktionsschema reagieren:



bzw. hydratisierter nur in geringem Umfang zu Ca-hydrosilikaten, die an sich die entsprechende Festigkeit sichern.

Zum Auszementieren von Bohrlöchern, die einer CO<sub>2</sub>-Korrosion unterliegen, ist Portlandzement daher nicht geeignet.

Die Hüttenschlacke und der Portlandzement unterscheiden sich in ihrer Zusammensetzung, auch ihr Verfestigungspro-

zeß ist unterschiedlich.

Die Hauptphase der ungarischen Hüttenschlacken besteht aus Gehlenit ( $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ ). Bei der Hydratation von Gehlenit entsteht kein Portlandit, sondern es entstehen gleichzeitig verschiedene Hydrosilikaten (Tobermorit, Xonolit, usw.).

Während der Lagerung in einem auch  $\text{SO}_2$  enthaltenden Medium zersetzen sich auch diese Mineralien zu  $\text{CaCO}_3$ . Die Zeitdauer der Zersetzung hängt von den jeweiligen Umständen ab. Falls die Ausgangsmaterialien eine größere Menge an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  enthalten, entsteht aus den Hüttenschlacken Hydrogranat. Nach den vorliegenden Erfahrungen ergibt die Anwesenheit der Hydrogranate eine Erhöhung der Festigkeit.

#### Ziel der Erfindung:

Ziel der Erfindung ist die Schaffung eines hydraulischen Bindemittels zum Auszementieren von auch Kohlendioxyd liefernden Bohrlöchern, bei denen hohe Temperaturen auftreten, das sich während der Hydratation zu Böhmit und zu Plasolit umsetzt, wobei die Bildung von  $\text{CaCO}_3$  nur in geringem Maße erfolgt oder völlig vermieden wird.

Die Aluminiumzemente 250 und 350 vom Seltyp oder andere Zemente mit hohem Aluminiumgehalt und gleicher Qualität erfüllen die obigen Forderungen. Zur Zeit werden diese Zemente zum Ofenbau in der Bauindustrie angewandt.

Aluminiumzemente wurden zur korrosionsbeständigen Auszementierung von Bohrlöchern jedoch noch nicht eingesetzt.

Darlegung des Wesens der Erfindung:

Es wurde gefunden, daß das hydraulische Bindemittel mit mehr als 50 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt, welches durch Kalzination von Tonerde und Kalkstein hergestellt wird, den obigen Forderungen entspricht. Je nach den Bedingungen der Kalzination besteht die wichtigste mineralische Phase aus  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$  (mono-Kalziumaluminat) oder  $\text{CaO} - 2\text{Al}_2\text{O}_3$  (Kalziumdialuminat). Die Hydratation dieser beiden Mineralien ist verschieden, d.h. die Abbindezeit von  $\text{CaO} - 2\text{Al}_2\text{O}_3$  ist länger als die des mono-Kalziumaluminats. Erfindungsgemäß ist die längere Abbindezeit vorteilhafter.

Die chemische Zusammensetzung des Aluminatzements vom Seltyp ist die folgende:

$\text{SiO}_2 = 8 \%$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 = 65 \%$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 1-2 \%$ ,

$\text{CaO} = \text{ca } 24 \%$ ,  $\text{MgO} = \text{ca } 0,5 \%$ .

Es wurde auch gefunden, daß die Abbindezeit des Aluminatzements verlängert werden kann, wenn der Aluminatzement mit Quarzmehl vermischt wird. Die so erreichte verlängerte Abbindezeit war aber noch immer nicht zur Anwendung von Zementschlamm in Erdöl- bzw. Erdgas-Bohrlöchern, vor allem auch mit einer Tiefe von mehreren Tausend Metern ausreichend. Daher muß ein Abbindeverzögerer eingesetzt werden.

Es wurde weiterhin gefunden, daß die Zugabe der in der Industrie im allgemeinen verwendeten Weinsäure - die mit Aluminatzement unwirksam ist - zusammen mit Kalziumglukonat die zur Anwendung von Zementschlamm in Bohrlöchern erforderliche Einstellung der Pumpbarkeitszeit ermöglicht.

Erfindungsgemäß wird der Zementschlamm so hergestellt, daß man 60 bis 80 Gewichtsteile Aluminatzement und

40 bis 20 Gewichtsteile Quarzmehl in Pulverform und im trockenen Zustand homogenisiert. Zu dieser Mischung werden dann 45 bis 50 Gewichtsteile (bezogen auf die Gesamtmenge der Feststoffe) Wasser, in welchem 0,1 bis 2,0 Gewichtsteile Kalziumglukonat und 0,05 bis 1,00 Gewichtsteile Weinsäure, je nach der Temperatur der Anwendung, aufgelöst wurden, zugegeben. Das so erhaltene Gemisch wurde 3 Minuten lang in einem Mischer mit hoher Umdrehungszahl gemischt.

Die Eigenschaften des so erhaltenen Zementschlammes wurden dann untersucht. Es wurden die folgenden Nennwerte bestimmt:

spezifisches Gewicht, rheologische Eigenschaften und Pumpbarkeitszeit.

Nach der Verfestigung in einem Autoklaven wurden die folgenden Parameter der Zementmasse (im folgenden Zementstein genannt) geprüft: Druckfestigkeit, Biegefestigkeit, Durchlässigkeit und mineralische Zusammensetzung.

Die Rheologie des Zementschlammes wurde mit einem Fann-Rotorviskosimeter bei Temperaturen von 20 und 75°C, sofort nach dem Einmischen und dann in den 20-ten und 40-ten Minuten bestimmt.

Die Pumpbarkeitszeiten wurden in einem Zementkonsistometer bei Temperaturen von 100, 150, 180, 200 und 220°C bestimmt. Als Grenze der Pumpbarkeit wurde eine Viskosität des Zementschlammes von 3,0 Pa.s betrachtet.

Die Korrosionsuntersuchungen wurden mit in einem Autoklaven verfestigten und dort gelagerten Proben durchgeführt. Die Verfestigung und die Lagerung erfolgte bei Temperaturen von 150 und 250°C in Autoklaven bei einem

Druck von 30,0 bis 40,0 MPa. Die Atmosphäre der Autoklaven entsprach den Bedingungen der Bohrlöcher.

Die mineralische Zusammensetzung der Proben wurde mit einem Röntgendiffraktions-Mikroanalysator und einem Raster-Elektronmikroskop untersucht.

Ausführungsbeispiele:

Beispiel 1

Den oben beschriebenen entsprechend wird ein Zementschlamm aus 1 kg Aluminatzement mit einem Pulvergewicht von  $2880 \text{ kg/m}^2$  und einer spezifischen Oberfläche von  $310 \text{ m}^2/\text{kg}$  und aus 0,5 kg Wasser hergestellt.

Das spezifische Gewicht des Zementschlammes beträgt  $1810 \text{ kg/m}^2$ .

Gemessen mit einem Vicat-Apparat nach MSZ 523/3-75 wurde die Abbindezeit des Zementschlammes bestimmt. Bei einer Temperatur von  $75^\circ\text{C}$  beginnt die Abbindung nach 8 Minuten, nach 22 Minuten ist der Abbindevorgang beendet.

Rheologische Eigenschaften bei  $20^\circ\text{C}$ :

relative Viskosität	69 mPa.s
plastische Viskosität	38 mPa.s
plastische Flüssigkeit von	29,8 Pa
Bynham Typ	
10 Sec. Bewegungswiderstand	8,2 Pa

Die Rheologie kann bei  $75^\circ\text{C}$  wegen des dann erfolgenden starken Dickwerdens nicht mehr gemessen werden.

Tabelle I

Festigkeit und Durchlässigkeit des einer CO<sub>2</sub>-Korrosion ausgesetzten Aluminatzementsteins

	Biege- festigkeit 0,1 MPa	Druck- festigkeit 0,1MPa	Durch- lässigkeit 10 <sup>-3</sup> /um <sup>2</sup>
nach zwei Tagen	19	116	Ø
nach einem Monat	104	146	Ø
nach drei Monaten	114	78	Ø
nach sechs Monaten	88	215	Ø
nach einem Jahr	-	219	Ø

Bei gleichen Bedingungen weisen weder Portlandzement noch Hüttenschlacke meßbare Festigkeiten auf.

Tabelle II

Mineralische Zusammensetzung

<u>nach zwei Tagen</u>		<u>nach sechs Monaten</u>	
böhmmit	viel	böhmmit	viel
gehlenit	wenig	gehlenit	-
$\overline{\text{C}}_4\text{AF}$	wenig	$\text{C}_4\text{AF}$	-
$\overline{\text{C}}\text{A}_2$	wenig	$\text{CA}_2$	in Spuren
$\overline{\text{C}}\text{AH}_{10}$	in Spuren	$\text{CAH}_{10}$	-
		montmorillonit	mittel

⊗ Zementchemische Bezeichnungen: C = CaO    H = H<sub>2</sub>O  
 A = Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>    F = Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
 S = SiO<sub>2</sub>



Der Aluminatzement soll mit Quarzmehl und mit einem Abbindeverzögerer zusammen angewandt werden, damit der Zementschlamm an die entsprechenden Stellen des Bohrloches gelangen kann.

Beispiel 2

Im trockenen Zustand werden 0,7 kg Aluminatzement und 0,3 kg Quarzmehl zusammengemischt.

0,25 kg technisches NaCl wird unter Rühren in 0,75 kg Wasser gelöst. Zu 0,5 kg der so erhaltenen Lösung werden 0,05 kg Kalziumglukonat und 0,025 kg Weinsäure zugegeben. Dann wird die Lösung 30 Minuten lang gerührt.

Diese Lösung wird zu dem Gemisch aus Aluminatzement und Quarzmehl zugegeben und wie vorher der Zementschlamm hergestellt.

Das spezifische Gewicht des Zements beträgt  $1850 \text{ kg/cm}^3$ .

Rheologische Eigenschaften:

(Zementschlamm enthält 0,5 % Kalziumglukonat und 0,25 % Weinsäure)

Tabelle III

	<u>20°C</u>		<u>75°C</u>
	0 Minute	nach 20 Minuten	nach 40 Minuten
relative Viskosität (mPa.s)	60	35	34
plastische Viskosität (mPa.s)	59	35	33
plastische Flüssigkeit von Bynham Typ (Pa)	0,96	Ø	0,96
10 sec. Bewegungswiderstand (Pa)	1,92	2,4	1,92

Tabelle IV

Pumpbarkeitszeiten

100°C		150°C		180°C		200°C		220°C	
Abbinde- verzögerer	Pumpbarkeits- zeit	Abbinde- verzögerer	Pumpbar- keitszeit	Abbinde- verzögerer	Pumpbar- keitszeit	Abbinde- verzögerer	Pumpbar- keitszeit	Abbinde- verzögerer	Pump- bar- keits- zeit
0,5 % Ca- glukonat	214 Minuten	0,7 % Ca- glukonat	132 Minuten	0,8 % Ca- glukonat	153 Minuten	1 % Ca- glukonat	230 Minuten	1,5 % Ca- glukonat	160 Minuten
0,25 % Weinsäure		0,35 % Weinsäure		0,4 % Weinsäure		0,5 % Weinsäure		0,75 % Weinsäure	

223576 -9-

Die Menge der Abbindeverzögerer bezieht sich auf die Gesamtmenge der Trockensubstanz

Tabelle V

Festigkeit und Durchlässigkeit von Zementsteinen auf der Basis von Aluminat-zement und Quarzmehl bei Temperaturen von 150 und 250°C nach der Lagerung in CO<sub>2</sub>

Zusammensetzung	nach zwei Tagen		nach einem Monat	
	Biege-Druck- festigkeit 0,1 MPa	Durch- lassen $10^{-3}$ /um <sup>2</sup>	Biege-Druck- festigkeit 0,1 MPa	Durch- lassen $10^{-3}$ /um <sup>2</sup>
bei 150°C				
			Biege-Druck- festigkeit lassen 0,1 MPa	Biege-Druck- festigkeit lassen $10^{-3}$ /um <sup>2</sup>

Beispiel 1

70 % Aluminat-  
zement

30 % Quarzmehl 67 239 0,6 118 271 0 38 309 0 152 266 0,1  
2 % CA-glukonat  
1 % Weinsäure  
# v/sz = 0,50

Beispiel 2

70 % Aluminat-  
zement

30 % Quarzmehl 33 135 1,46 88 144 0 66 241 0 241 243 0  
1,5 % CA-glukonat  
0,75 % Weinsäure  
v/sz = 0,50

223576

Fortsetzung der Tabelle V

Zusammensetzung	nach zwei Tagen		nach einem Monat		nach drei Monaten		nach 6 Monaten	
	Biege-Druck- festigkeit lassen	Durch- festigkeit lassen	Biege-Druck- festigkeit lassen	Durch- festigkeit lassen	Biege-Druck- festigkeit lassen	Durch- festigkeit lassen	Biege-Druck- festigkeit lassen	Durch- festigkeit lassen
	0,1 MPa	$10^{-3} \mu\text{m}^2$	0,1 MPa	$10^{-3} \mu\text{m}^2$	0,1 MPa	$10^{-3} \mu\text{m}^2$	0,1 MPa	$10^{-3} \mu\text{m}^2$
80 % konventioneller Zement von Tata, Typ 450K	163	Ø	447	Ø	504	Ø	-	Ø
20 % Quarzmehl.								
0,25 % Weinsäure								
v/sz = 0,48 (bei 200 °C)								
100 % sowjetische konventionelle Schlacke								
1 % Gypsan (bei 200 °C)	168	Ø	244	Ø	209	Ø	-	183
0,05 % $\text{Na}_2\text{CrO}_4$								
Salzlösung/Zement = 0,40								
(bei 250 °C)								
Beispiel 1								
70 % Aluminatzement	45	115	Ø	64	120	Ø	51	118
30 % Quarzmehl								
v/sz = 0,50								

223 5 76

Fortsetzung der Tabelle V

Zusammensetzung	Biege-Druckfestigkeit	Durchlassen $10^{-3}/\mu m^2$	Biege-Druckfestigkeit	Durchlassen $10^{-3}/\mu m^2$	Biege-Druckfestigkeit	Durchlassen $10^{-3}/\mu m^2$	Biege-Druckfestigkeit	Durchlassen $10^{-3}/\mu m^2$
	0,1 MPa	$10^{-3}/\mu m^2$	0,1 MPa	$10^{-3}/\mu m^2$	0,1 MPa	$10^{-3}/\mu m^2$	0,1 MPa	$10^{-3}/\mu m^2$

Beispiel 2

70 % Aluminatzement								
30 % Quarzmehl	155	389	Ø	149	328	Ø	145	291
2 % Ca-Glukonat							75	335
1 % Weinsäure								Ø
V/SZ = 0,50								

70 % konventioneller Aluminatzement	92	251	0,27	136	189	Ø	138	229
30 % Quarzmehl							128	142
1,5 % Ca-Glukonat								Ø
0,75 % Weinsäure								0,28
V/SZ = 0,50								

80 % konventioneller Zement von Tata, 450 k	222	Ø	Ø	244	Ø	Ø	352	Ø
20 % Quarzmehl							283	
0,25 % Weinsäure								
Salzlösung/Zement = 0,48								

60 % Schlacke von Diogyor	-	209	Ø	-	253	Ø	-	109
40 % Quarzmehl							20	Ø
0,2 % Gypan								
0,05 % Na <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>								
V/SZ = 0,46								

\* V/SZ = Mischwasser/Trockensubstanz Verhältnis

Aus der Tabelle IV ist ersichtlich, daß das Gemisch nach Beispiel 2 unter Verwendung von Abbindeverzögerern bei Temperaturen zwischen 100 und 220°C zur Auszementierung von Erdöl- bzw. Erdgas-Bohrlöchern geeignet ist.

Tabelle V enthält die Festigkeitsangaben auch der Zementiermittel, die aus dem konventionellen Portlandzement von Tatabánya bzw. aus der konventionellen Hüttenschlacke hergestellt werden. Aus den Angaben ist zu ersehen, daß sich die Festigkeit der konventionellen Zementiermittel in Abhängigkeit von der Zeit vermindert. Nach einer Lagerung von zwei Jahren verlieren beide Zementiermittel ihr hydraulisches Vermögen.

Obwohl die Anfangsfestigkeit des konventionellen Zementes bei der Lagerung vorteilhafter ist, ist doch die Festigkeit des Aluminatzements auch am Anfang der Abbindung zur Zementierung von Kohlenwasserstoffbohrlöchern ausreichend.

Es fällt auf, daß die Biegefestigkeit des Aluminatzements - die bei den konventionellen Zementiermitteln sehr niedrig (im allgemeinen weniger als 10,0 MPa) ist - sehr groß ist, woraus man auf die Elastizität des Zementsteins folgern kann. Die hohe Biegefestigkeit verleiht dem Zementiermittel sehr günstige Eigenschaften während der weiteren technologischen Prozesse.

Tabelle VI

Mineralische Zusammensetzung der Zementsteine auf der Basis von Aluminatzement und Quarzmehl

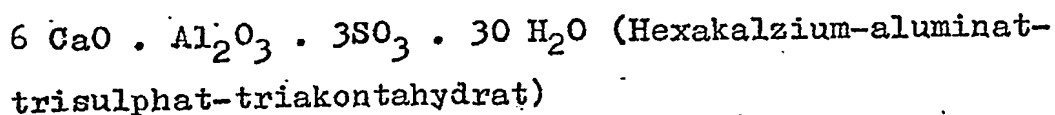
	<u>nach 2 Tagen</u>	<u>nach 6 Monaten</u>
SiO <sub>2</sub>	viel	in Spuren
Böhmite	mittel	mittel
CaCO <sub>3</sub>	mittel	mittel
Plazolit	mittel	in Spuren
C <sub>3</sub> AH <sub>6</sub>	wenig	-
Anortit	-	mittel

Das Zementiermittel nach Beispiel 2 hat eine entsprechende Festigkeit, da es auch nach sechs Monaten eine relative große Menge an Böhmite enthält. Die Kristalle des Böhmits sind von kleiner Größe und bilden miteinander verflochtene Platten, was mit einem Raster-Elektromikroskop beobachtet werden kann.

Es ist bekannt, daß sich das Volumen der in Erdöl- bzw. Erdgas-Bohrlochern angewandten Zementiermittel während der Verfestigung verringert. Infolge der Schrumpfung des Zements haftet der entstandene Stein nicht fest am Bohrloch bzw. an der Bohrverschalung an. Daher entsprechen der Zementmantel und die Zementbrücke nicht den Forderungen, d.h. sie befestigen die Bohrverschalung nicht und beseitigen auch nicht die Strömung des Fluidums unter den Schichten. Diese Probleme sollen mit der Anwendung von quellenden Zementiermitteln gelöst werden.

Die Quellung des Portlandzements erfolgt durch die Bildung von Ettringit (Nordisak Betong, 3, 150-170 /1969/).

Die chemische Zusammensetzung von Ettringit ist die folgende:



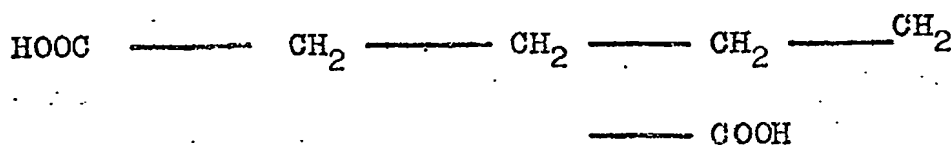
Die Bildung von Ettringit verläuft bei Raumtemperatur am schnellsten, bei der Erhöhung der Temperatur verringert sich die Geschwindigkeit der Bildung, die bei 90°C nur noch sehr langsam verläuft (Tamás Ferenc: Forschungen auf dem Gebiet der Chemie der Verfestigung der Zemente, Budapest, 1966).

Zementiermittel auf der Basis von Portlandzement können bei hohen Temperaturen in Erdöl- bzw. Erdgas-Bohrhöchern nicht quellen.

Es wurde nun festgestellt, daß die verschiedenen Aluminatzemente, insbesondere in Anwesenheit von bestimmten organischen Säuren oder von Estern derselben, über gute Quellungseigenschaften verfügen. Die organischen Säuren oder die Ester derselben wirken bei den Betonelementen des Erzeugerbetriebes quellend (Zement-Kalk-Gips, 59, 4, 171-173 /1970/).

Die Volumenvergrößerung des Zementiermittels kann in der Anwesenheit der folgenden Säuren erfolgen:

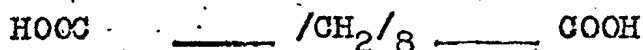
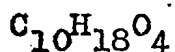
Adipinsäure  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4$



und



Sebacinsäure:



Der Zementschlamm kann wie der korrosionsbeständige Zement-  
schlamm hergestellt werden. Die Rezepturen beruhen auf der  
Basis von Aluminatzement und Quarzmehl bzw. Aluminatzement  
und Portlandzement. Bei einer Temperatur von ca. 100°C  
kann eine Rezeptur auf der Basis von Aluminatzement allein  
angewandt werden. Die als Treibmittel eingesetzte Adipin-  
säure und Sebacinsäure werden in einer Menge von 1 bis 2 %  
des Zementschlammes zugegeben. Dadurch kann eine lineare  
Schwellung von 0,1 bis 1,0 %, je nach der Rezeptur bzw.  
der Menge des Treibmittels erreicht werden. Zur Sicherung  
der entsprechenden Pumpbarkeitszeiten werden 0,05 bis 1,00 %  
Kalziumglukonat und 0,05 bis 1,00 % Glukonsäure als Abbinde-  
verzögerer eingesetzt. Diese Zusatzstoffe beeinflussen die  
Quellung günstig.

Die lineare Quellung wurde an Proben mit Abmessungen von  
4 x 4 x 16 cm, die in einem Wasserbad von 75°C verfestigt  
wurden, mit dem Apparat nach Graf-Kauffmann bestimmt. Die  
Änderung der Länge der Probe wird zu der Länge des Zement-  
steins nach der Entnahme aus dem Werkzeug bezogen. Während  
der Untersuchungen werden die Proben im Wasserbad von 75°C  
gelagert.

### Beispiel 3

1,0 kg Aluminatzement (100 %) wird mit 0,5 kg Wasser ver-  
mischt, in dem 0,01 kg technische Adipinsäure (1 %) auf-  
gelöst wurde.

Die Quellungswerte sind in der Tabelle VII zusammengefaßt.

lineare Quellung nach 32 Tagen 0,16 %  
(siehe Tabelle VII)

Druckfestigkeit nach zwei Tagen 121 . 0,1 MPa  
Biegefestigkeit nach zwei Tagen 26 . 0,1 MPa

Analog zum Beispiel 3 wird bei den folgenden Beispielen verfahren.

Beispiel 4

100 % Aluminatzement  
1 % Sebacinsäure  
v/c = 0,50

lineare Quellung nach 32 Tagen 0,096 %  
(siehe Tabelle VII)

Druckfestigkeit nach zwei Tagen 162 . 0,1 MPa  
Biegefestigkeit nach zwei Tagen 60 . 0,1 MPa  
v/c = Wasser/Zement

Beispiel 5

60 % Aluminatzement  
40 % Portlandzement  
2 % Adipinsäure  
0,05 % Glukonsäure  
v/c = 0,50

Das Mischwasser ist eine 25 %ige NaCl-Lösung.

Der Aluminatzement und der Portlandzement werden im trockenen Zustand homogenisiert. Die Adipinsäure und die Glukonsäure werden in der NaCl-Lösung gelöst.

Lineare Quellung nach 32 Tagen 0,26 %  
(siehe Tabelle VII)

Druckfestigkeit nach zwei Tagen 192 . 0,1 MPa  
Biegefestigkeit nach zwei Tagen 43 . 0,1 MPa

Zur Erreichung der entsprechenden Pumpbarkeitszeit soll die Menge der Glukonsäure erhöht werden:

60 % Aluminatzement  
 40 % Portlandzement  
 2 % Adipinsäure  
 0,4 % Glukonsäure  
 $v/cz = 0,50$

Das Mischwasser ist eine 25 %ige NaCl-Lösung, spezifisches Gewicht der Zementmilch:  $1900 \text{ kg/m}^3$   
 Pumpbarkeitszeit: 180 Minuten (bei  $150^\circ\text{C}$ , und bei 40,0 MPa).

#### Beispiel 6

60 % Aluminatzement  
 40 % Portlandzement  
 2 % Sebacinsäure  
 0,05 % Glukonsäure  
 $v/sz = 0,50$

lineare Quellung nach 32 Tagen  
 (siehe Tabelle VII)

1,19 %

Druckfestigkeit nach zwei Tagen

100 . 0,1 MPa

Biegefestigkeit nach zwei Tagen

32 . 0,1 MPa

Zur Erreichung der entsprechenden Pumpbarkeitszeit soll die Menge der Glukonsäure erhöht werden:

60 % Aluminatzement  
 40 % Portlandzement  
 2 % Sebacinsäure  
 0,3 % Glukonsäure  
 $v/sz = 0,50$

Das Mischwasser ist eine 25 %ige NaCl-Lösung, spezifisches Gewicht der Zementmilch:  $1850 \text{ kg/m}^3$   
Pumpbarkeitszeit: 110 Minuten (bei  $120^\circ\text{C}$  und bei 40,0 MPa)

Beispiel 7

100 % Aluminatzement  
1,5 % Adipinsäure  
0,2 % Kalziumglukonat  
 $v/c = 0,50$

lineare Quellung nach 32 Tagen 2,0 %  
(siehe Tabelle VII)

Druckfestigkeit nach zwei Tagen 69 . 0,1 MPa

Biegefestigkeit nach zwei Tagen 39 . 0,1 MPa

Beispiel 8

70 % Aluminatzement  
30 % Quarzmehl  
1,5 % Adipinsäure  
0,05 % Glukonsäure  
 $v/c = 0,50$

lineare Quellung nach 32 Tagen 0,74 %  
(siehe Tabelle VII)

Druckfestigkeit nach zwei Tagen 27 . 0,1 MPa

Biegefestigkeit nach zwei Tagen 21 . 0,1 MPa

Die Menge des Abbindeverzögerers wird dann wie folgt erhöht:

70 % Aluminatzement  
30 % Quarzmehl  
1,5 % Adipinsäure  
0,3 % Glukonsäure  
 $v/c = 0,50$

Das Mischwasser ist eine 25 %ige NaCl-Lösung, spezifisches Gewicht des Zementschlammes:  $1860 \text{ kg/m}^3$

Pumpbarkeitszeit: 160 Minuten (bei  $150^\circ\text{C}$  und bei 50,0 MPa).

Tabelle VII

Lineare Quellung von aus Zementiermitteln auf der Basis von Aluminatzement verfestigten Proben bei 75°C

Beispiel	1. Tag	2. Tag	3. Tag	4. Tag	5. Tag	6. Tag	7. Tag	8. Tag	16. Tag	32. Tag	64. Tag
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
3	0,079	0,117	0,119	-	0,122	0,129	0,125	0,131	0,146	0,16	-
4	0,039	0,059	0,067	-	0,071	0,075	0,075	0,075	0,081	0,096	-
5	0,084	0,089	0,090	0,098	-	0,117	0,117	0,123	0,144	0,262	-
6	0,941	1,025	-	-	1,071	1,09	1,098	1,104	1,122	1,188	-
7	1,912	1,939	1,977	-	1,988	1,992	1,975	1,989	2,002	2,00	-
8	0,739	0,767	0,701	-	0,710	0,710	0,685	0,696	0,721	0,74	-
Probe aus 100 % konventionellem Portlandzement	0,011	0,008	-	0,019	0,014	0,014	0,014	0,022	0,027	0,05	-

Wo keine Quellungsangaben angegeben sind, wurde die Quellung nicht bestimmt.  
Die Probe aus 100 % konventionellem Portlandzement dient zum Vergleich.

Erfindungsanspruch:

Verfahren zur Herstellung eines hydraulischen Zementiermittels mit hohem Aluminiumgehalt, gekennzeichnet dadurch, daß man

- a) 60 bis 80 % Aluminatzement mit mindestens 50 % Aluminiumoxydgehalt und 20 bis 40 % Quarzmehl miteinander vermischt, im trockenen Zustand homogenisiert und diesem Gemisch 45 bis 55 % Mischwasser, bezogen auf das Trockengewicht, in welchem 25 % NaCl, 0,1 bis 2,0 % Kalziumglukonat und 0,05 bis 1,00 % Weinsäure gelöst wurden, zugibt, oder
- b) 100 % Aluminatzement mit mindestens 50 % Aluminiumoxydgehalt oder 60 % Aluminatzement mit mindestens 50 % Aluminiumoxydgehalt, zusammen mit 40 % Portlandzement vermischt, im trockenen Zustand homogenisiert und dieser Masse 45 bis 55 % Mischwasser, bezogen auf das Trockengewicht, in welchem 25 % NaCl, 1 bis 2 % Adipinsäure oder Sebacinsäure und 0,05 bis 1,00 % Kalziumglukonat oder Glukonsäure gelöst wurde, zugibt.